

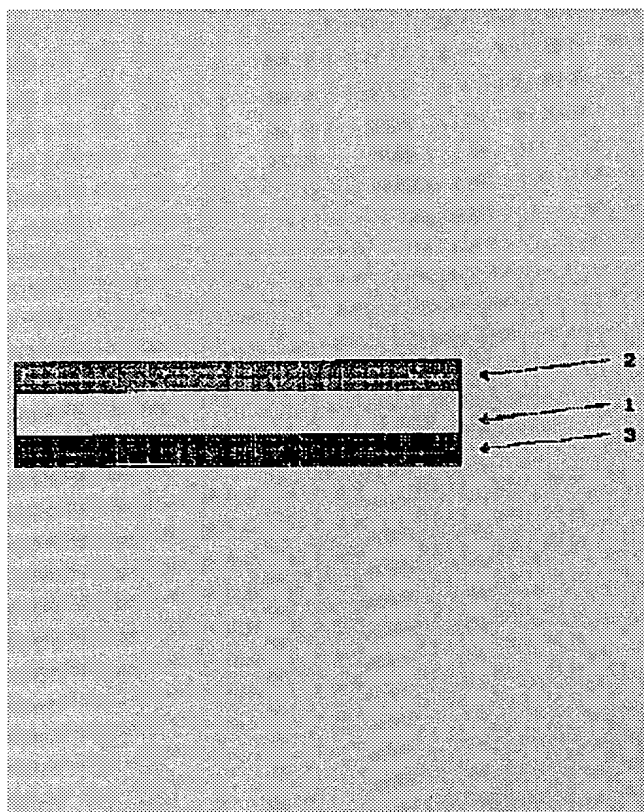
HIGH GAS BARRIER TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

Patent number: JP6031850
Publication date: 1994-02-08
Inventor: FUKUDA SHIN; others: 01
Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC
Classification:
- international: B32B9/04; B32B7/02; C08L81/06; H01B5/14
- european:
Application number: JP19920188091 19920715
Priority number(s):

Abstract of JP6031850

PURPOSE:To obtain transparency and excellent gas barrier properties by forming a thin film layer of a compsn. of a specified metal oxide and boron oxide at least on one face of a polymer film base material and a transparent conductive film wherein indium oxide is a main ingredient at least on one face thereof.

CONSTITUTION:A thin film layer 2 with a film thickness of 10-1,000nm (MO+BO thin film) of a compsn. wherein at least one metal oxide (MO) selected from a group of silicon oxide, aluminum oxide and titanium oxide and boron oxide (BO) are incorporated by a molar ratio of BO:MO=0.05-0.2 is formed at least on one face of a polymer film base material 1. In addition, a transparent conductive film 3 wherein indium oxide is a main ingredient is formed by means of a vacuum deposition method etc., at least on one face of the film. As the polymer film for the base material, polyether sulfone and polyimide are pref. As the MO+BO thin film 2, it is pref. that a uniform continuous film with a great thickness of at least 10nm and at most 1,000nm is formed.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-31850

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 3 2 B 9/04		7258-4F		
7/02	1 0 3	9267-4F		
	1 0 4	9267-4F		
C 0 8 L 81/06	L R F	7308-4J		
H 0 1 B 5/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-188091

(22)出願日 平成4年(1992)7月15日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 福田 信弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 高ガスバリアー性透明導電性フィルム

(57)【要約】

【構成】 ポリエーテルスルホン等の高分子フィルムの少なくとも片面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンのなかから少なくとも1つ選ばれた金属酸化物中に酸化ホウ素が5～20モル%均一に分散した膜が膜厚10～1000nmの範囲で形成され、さらに、そのフィルムの少なくとも片面上に酸化インジウムを主成分とする透明導電性薄膜が形成されたフィルム。

【効果】 液晶表示素子用フィルムに用いるのに適した、透明性ならびに高度のガスバリアー性を持つ透明導電性フィルムを提供される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルム基材の少なくとも片面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンの群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物（以下MOと略記）に酸化硼素（BOと略記）がモル比で、BO/MO=0.05~0.2となされた組成物の10~1000nmの膜厚をもつ薄膜層が形成され、該フィルムの少なくとも一方にインジウム酸化物を主成分とする透明な導電性膜が形成されてなる高ガスバリアー性の透明導電性フィルム。

【請求項2】 高分子フィルムがポリエーテルスルホンである請求項1記載の高ガスバリアー性の透明導電性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子フィルムを基材とした透明導電性フィルムに関し、さらに詳しくは高ガスバリアー性を有する透明導電性フィルムに関し、さらには、液晶表示用として好適に使用しうる高ガスバリアー性を有する透明導電性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より液晶表示用透明導電体の基材としてはガラスが用いられてきたが、近年になり、軽量である、大面積化が容易である、割れない、加工性が優れているという性質をもつ透明導電性フィルムが電極に用いられる用になってきた。しかし、導電性フィルムを使用した場合、フィルムを透過する水蒸気や酸素等の気体が液晶素子の性能劣化を招くことがわかってきた。このような問題を解決するために、高分子フィルム基材に気体に対するバリアー性を付与する必要が明らかになった。

【0003】 気体に対するバリアー性を付与するため、高分子フィルムの片面もしくは両面に、SiO、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、等の酸化物や窒化アルミの層を設け、これら高分子層の少なくとも片面上に酸化インジウムを主成分とする被膜を形成した透明導電性フィルムが開示されている（例えば、特開昭59-204545、特開昭63-205094）。しかしながら、これら酸化物や窒化物の薄膜は、透明性、気体バリアー性もある程度はもっているが、高分子フィルム上に作成されるため、低温度で成膜しなければならず高いバリアー性を得ることができない。また、高ガスバリアー性を得るためには、包装材料の分野で用いられるアルミニウム等の金属を蒸着を施すと、可視光の透過性が全く損なわれてしまうという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、従来の技術では、透明導電性フィルムにおいて透明性ならびに完全なガスバリアー性を同時に成立せすることは困難で

2

あった。本発明の目的は上記の従来の方法の欠点を解決し、透明性、および優れたガスバリアー性を有する透明導電性フィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、可視光領域において透過率が高く、かつ、気体の透過率が著しく低い透明導電性フィルムとして、高分子フィルム基材の少なくとも片面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンの群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物（MO）と酸化硼素（BO）がモル比で、BO/MO=0.05~0.2となされた層（MO+BO薄膜）を形成したものを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、高分子フィルム基材の少なくとも片面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンの群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物（MO）と酸化硼素（BO）がモル比で、BO/MO=0.05~0.2となされた層（MO+BO薄膜）を形成したのを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、高分子フィルム基材の少なくとも片面上に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタンの群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物（以下MOと略記）に酸化硼素（BOと略記）がモル比で、BO:MO=0.05~0.2となされた組成物の10~1000nmの膜厚をもつ薄膜層（MO+BO薄膜）が形成され、該フィルムの少なくとも一方にインジウム酸化物を主成分とする透明な導電性膜が形成されてなる高ガスバリアー性の透明導電性フィルム、を提供するものである。

【0006】 本発明の透明導電性フィルムとしては、種々の形態がありうるが、例えば、図5~図8にその一例を示した。ここで、1は、高分子フィルム基材、2はMO+BO薄膜層、3は透明な導電性膜である。本発明において、基材となる高分子フィルムは、とくに限定しないが、透明導電性フィルムの製造工程で100℃~200℃になることを考慮すれば、ある程度の耐熱性を持つことが望ましく、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリオレフィンフィルム等が挙げられ、特に、ポリエーテルスルホン、ポリイミドが好ましい。なお、基材フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、通常5~1000μm程度が使用される。勿論、目的に応じてこれ以外の膜厚も使用可能である。

【0007】 本発明で用いられるMO+BO薄膜は、10nm以上1000nm以下の膜厚で均一な連続膜を形成とすることが好ましい。これにより、透明性を損なわず、優れた高ガスバリアー性を発揮する。10nm未満ではガスバリアー性が充分でなく、膜厚の増加とともにガスバリアー性は増加するが、100nm以上ではその性質は飽和傾向を示し、さらに1000nm以上では膜の密着強度が減少するので、本発明のMO+BO薄膜の膜厚は、10~1000nmの範囲が好ましい。さらに、好ましくは20~500nmの範囲である。

【0008】 本発明における膜厚の測定には、触針粗さ計、繰り返し反射干渉計、マイクロバランス、水晶振動子を用いる方法等があるが、水晶振動子法では成膜中に

膜厚測定が可能なので所望の膜厚を得るのに適している。MO+BO薄膜中のモル組成比BO/MOの増加にともない透明性の低下が見られるため、本発明の膜におけるモル組成比BO/MOの範囲としては、0.05~0.2が好ましい。より好ましくは、0.05~0.1である。

【0009】本発明において、MO+BO薄膜を作成する手段は特に限定されないが、公知の成膜法であるマグネトロンスパッタ法やイオンビームスパッタ法等の物理気相蒸着法で作成することができる。また、適宜、真空蒸着法や電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法を組み合わせて行うことができる。基材が高分子材料であり、金属やセラミックスに比べると耐熱性に劣るため、なるべく低い温度で作成することが重要である。この目的のために、基材冷却を行わないつつ、所望の金属酸化物とBOをターゲットにしアルゴンイオンによりスパッタし室温で成膜するマグネトロンスパッタ法またはイオンビームスパッタ法が有効である。BOの組成を制御は、スパッタ法においてはターゲット表面における金属酸化物とBOの占める面積の割合を変化させることによって行うことができる。あるいは、反応性ガスとして酸素を使用した反応性スパッタ法、反応性イオンプレーティング法等により製造する場合は酸素の流量を制御しながら酸素を蒸着することによりBOの組成比を制御することが可能である。また、組成の測定は、X線光電子分光法やX線マイクロ分析法を用いることができる。

【0010】MO+BO薄膜を形成する前に高分子フィルム基材に前処理として、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理、化学処理などの表面処理や公知のアンダーコートを施したことを適宜行うことも好ましい。また、MO+BO膜は化学的に安定であるが、長期にわたって過酷な条件で使用される場合には必要に応じてMO+BO膜上に保護層を形成することが望ましい。保護層には透明な樹脂を用いればよく、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0011】なお、特開昭59-137927にホウ素を含有するシリカコーティング膜に関する技術が開示されているが、本発明においては、①硼素ではなく酸化硼素が酸化硅素中に均一に分散している点、および、②成膜環境と成膜方法が低温度かつドライである点が異なっている。したがって、作成される膜の構造・物性も異なっており、本発明は、本質的に特開昭59-137927とは全く別のものである。勿論、引例の膜では本発明の目的を達成することはできない。酸化インジウムを主体とする透明導電層の製造方法は特に限定されないが、公知の成膜技術である真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等で行うことができる。例えば、真空蒸着法で行う場合は、酸化インジウムを主体とする原料を、酸素分圧が約 10^{-4} Torr

orrに制御されたの真空中で抵抗加熱により蒸発させ、高分子フィルム上に透明導電層を得ることができる。

【0012】

【発明の効果】本発明の高ガスバリアー性透明導電性フィルムは、上述のごとく構成したので、以下のような優れた効果を有する。

(1) ガスバリアー性に優れる。

(2) 透明性に優れる。

(3) 液晶表示用電極として好適に使用できる。

【0013】

【実施例】

実施例1

基材フィルムとして $50\mu\text{m}$ のPESを用い、反応性マグネトロンスパッタ法により SiO_2 とBをターゲットとして、モル組成比BO/MO=0.1の膜を、膜厚10nmから1000nmの範囲で作成し、酸化インジウムを主成分とする導電膜層をその上に20nm作成した。表1に作成条件を示す。酸素ガス透過率および可視光の透過率、膜の密着強度を測定し、結果を図1および図2に示した。図1はガス透過率とガスバリアー層の膜厚の関係を示している。図2は可視光の透過率とガスバリアー層の膜厚の関係を示したのである。表2は膜の密着強度をスコッチテープテストで行った結果を示したのである。また、膜厚50nmにおける酸素の透過率は $0.2\text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}$ (1気圧)であった。

【0014】実施例2

基材フィルムとして $100\mu\text{m}$ のPESを用い、反応性マグネトロンスパッタ法により SiO_2 とBをターゲットとして、モル組成比BO/MOの値を変化させた膜厚100nmの膜を作成し、可視光の透過率およびヘリウムガスの透過率を測定した。結果を図3および図4に示す。図3は、モル組成比BO/MOと可視光の透過率の関係を示したものである。図4は、モル組成比BO/MOとヘリウムの透過率の関係を示したものである。

【0015】

【表1】

表1 作成条件

ターゲット	SiO ₂ 、B
面積比	SiO ₂ : B = 10 : 1
rfパワー	500W
Ar流量	50 sccm
O ₂ 流量	10 sccm
ターゲット 基板間距離	30mm

* 【表2】

10

【0016】

*

表2 膜の密着性テスト

膜厚 (nm)	50	100	200	400	1000	1500	2000
結果	○	○	○	○	○	×	×

○= 剥離せず

×= 剥離

【図面の簡単な説明】

【図1】 ガス透過率とガスバリアー層の膜厚の関係を
示す図。

【図2】 可視光の透過率とガスバリアー層の膜厚との
関係を示す図。

【図3】 可視光の透過率とモル組成比BO/MOとの
関係を示す図。

【図4】 ヘリウム透過率とモル組成比BO/MOとの
関係を示す図。

【図5】 本発明の導電性フィルムの層構成の一例を示す
模式図。

※

※ 【図6】 本発明の導電性フィルムの層構成の一例を示す
模式図。

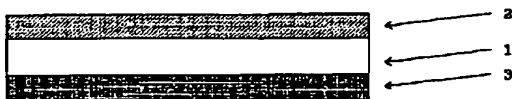
【図7】 本発明の導電性フィルムの層構成の一例を示す
模式図。

30 【図8】 本発明の導電性フィルムの層構成の一例を示す
模式図。

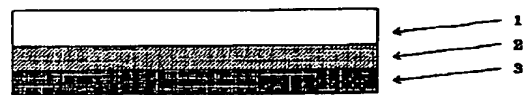
【符号の説明】

- 1 高分子フィルム基材層
- 2 MO+BO薄膜層
- 3 透明な導電層

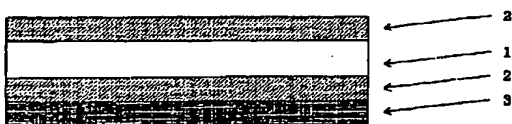
【図5】



【図6】

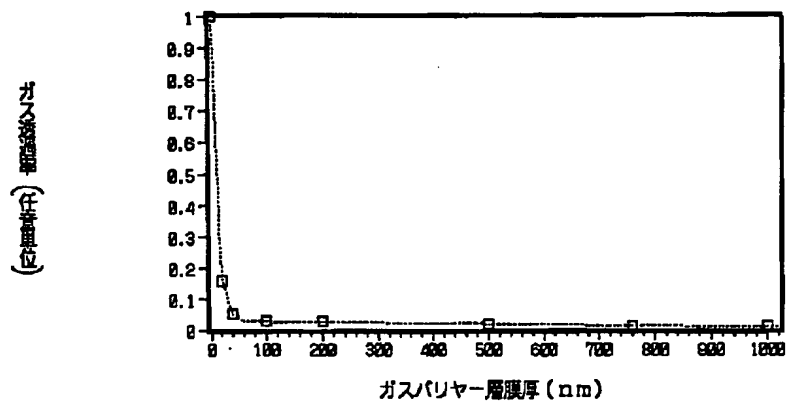


【図7】



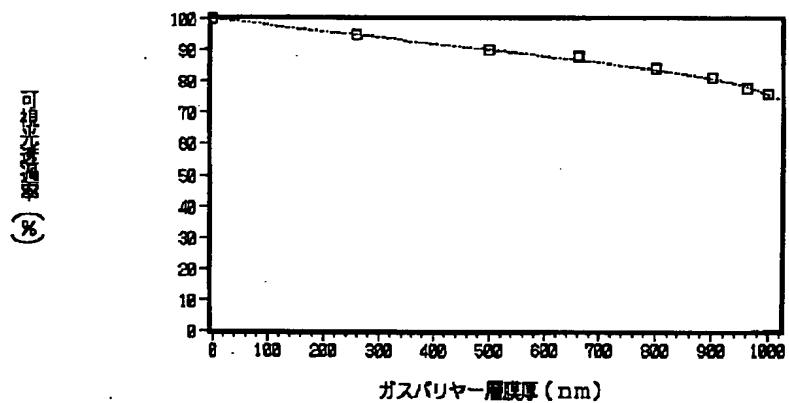
【図1】

図1

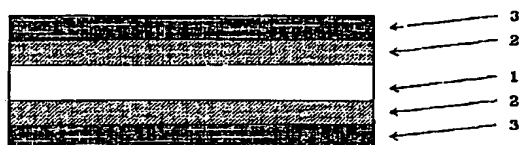


【図2】

図2

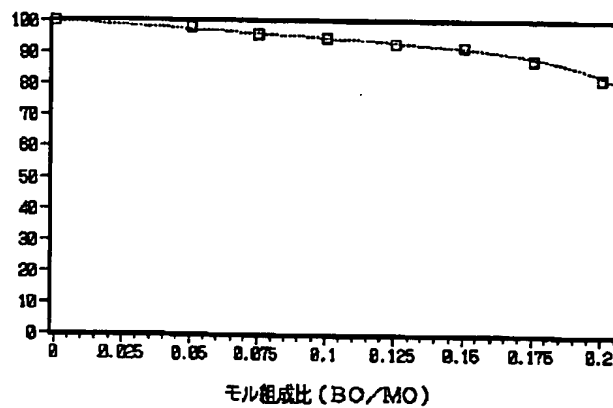


【図8】



【図 3】

図3

可相対透過率
%

【図 4】

図4

ヘリウム透過率
任意単位